

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-92627

(43)公開日 平成8年(1996)4月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 C	7/00	A		
	5/28	E		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-228338	(71)出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成6年(1994)9月22日	(72)発明者	樋口 善彦 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72)発明者	宮田 政樹 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 広瀬 章一

(54)【発明の名称】 ステンレス鋼の製造方法

(57)【要約】

【目的】 溶融還元炉と脱炭炉の2炉を持つ必要もなく、大気圧下でのC還元のみによるクロム還元率が低いという問題を解消する。

【構成】 ステンレス鋼の粗溶鋼を粗脱炭するとき、粗脱炭末期に生じた酸化クロム含有スラグを、少なくとも一部粉体の形態で粗脱炭または仕上げ脱炭工程における溶湯に添加し、溶湯中の炭素または添加された炭素材中の炭素により酸化クロム含有スラグ中の酸化クロムを還元して溶湯中に回収する。前記酸化クロム含有スラグは、上吹法またはインジェクション法により添加される

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗脱炭工程、仕上げ脱炭工程、および還元工程を経て製造されるステンレス鋼の製造方法において、ステンレス鋼の粗溶鋼を粗脱炭するとき、粗脱炭末期または仕上げ脱炭期に生じた酸化クロム含有スラグを、少なくとも一部粉体の形態で粗脱炭または仕上げ脱炭工程における溶湯に添加し、溶湯中の炭素または添加された炭素材中の炭素により酸化クロム含有スラグ中の酸化クロムを還元して溶湯中に回収することを特徴とするステンレス鋼の製造方法。

【請求項2】 粉体の形態の前記酸化クロム含有スラグは、上吹法またはインジェクション法により添加されることを特徴とする請求項1記載のステンレス鋼の製造方法。

【請求項3】 粉体の形態の前記酸化クロム含有スラグは、仕上げ脱炭工程における真空脱ガス精錬炉中の溶湯に、上吹法またはインジェクション法により添加されることを特徴とする請求項1記載のステンレス鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルゴン酸素脱炭炉(AOD炉)、転炉等の製鋼炉において、溶銑、スクラップ、合金鉄等を用いて粗脱炭工程→仕上げ脱炭工程→還元工程を経てステンレス鋼を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ステンレス鋼の溶製方法として最も典型的なプロセスは、スクラップやFe-Cr、Fe-Ni等の合金鉄を主原料として、これらを電気炉で溶解し、酸素吹込みにより粗脱炭を行い、その後、AOD 炉またはVOD 炉等で仕上げ脱炭と還元精錬を行い、出鋼後、受鋼鍋でAr吹き込みを行って溶鋼の清浄化および温度コントロールを行い、しかる後連続鑄造機にかけるものである。

【0003】また文献(鉄と鋼、1985, vol.71, 180)にあるように、電気炉を用いずに底吹き転炉内に溶銑を装入し、ステンレス鋼の成分となるように脱炭吹錬中または吹錬前にスクラップや合金鉄を添加して所定の成分とし、粗脱炭および仕上げ脱炭工程終了後、Fe-Si等の合金鉄を投入して還元工程に移行し、しかる後、出鋼して連続鑄造するプロセスもある。

【0004】その他に、クロム鉱石を用いたステンレス鋼溶製プロセスも存在し、例えば文献(鉄と鋼、1985, vol.71, 1072)にも記載されているように、AOD 炉に溶銑を装入し、しかる後クロム鉱石とコークスを投入して、いわゆる溶融還元を行い、その後スラグを除去してから、AOD 炉によって通常の粗脱炭および仕上げ脱炭さらに還元から成る脱炭精錬を行うものである。しかしながら、これらの従来法では、以下のような問題点がある。

【0005】(1) 大量のSi(多くの場合Fe-Si)を添加するためコストが高くなる。

(2) 反応生成物としてSiO₂が発生するため、それを中和するためのCaOを大量に必要とする。またその結果、大量のスラグが発生する。

(3) 酸化クロムのシリコンによる還元反応は発熱反応のため、温度が上昇することおよび上記スラグは流動性に富むことにより、耐火物を侵食する。

【0006】そこで特公平4-38806号公報では、かかる問題点を解消すべく、溶融還元炉と脱炭炉とを用意し、ステンレス粗溶鋼の脱炭末期に回収された酸化クロム含有スラグを溶融還元炉に戻して、クロム分を還元回収するプロセスを提案している。

【0007】この方法によれば、Fe-Siを用いた還元期を省略できるため、上記の問題点は解決されるとしている。また脱炭炉に残留した酸化クロム含有スラグを次チャージのステンレス溶鋼中のCで還元回収する場合については、溶湯中のCが5%、1500℃以上であれば可能としている。

20 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特公平4-38806号公報開示の方法では、溶融還元炉と脱炭炉の2炉を持たなければ実現できないという問題点がある。また脱炭炉に残留した含クロムスラグを次チャージの溶銑中のCで還元回収する場合には、溶湯中のCによるCr₂O₃還元率が十分でないという問題点がある。

【0009】一方、本件出願人の出願にかかる特願平5-146167号では、脱炭末期スラグを同一炉にリサイクルして次チャージの粗溶湯の脱炭昇温時にスラグ中酸化クロムを[C]で還元回収し、還元末期にSi含有合金を添加してクロム回収率を向上させるプロセスを提案している。

【0010】しかし、この方法でも、スラグ中のCr₂O₃をCにより還元するとしているが、単に脱炭末期スラグを炉内に添加してCにより還元するだけでは、C還元速度が遅くCr₂O₃還元率が十分でないという問題点がある。

30 【0011】すなわち、スラグが滓化する還元温度(1500~1600℃)にまで吹錬開始後早急に昇熱する必要があるにもかかわらず、注銑時の溶銑温度は高々1300℃程度であり、吹錬開始前あるいは吹錬開始直後に酸化クロム含有スラグを添加する場合、スラグ添加による放熱により還元温度(1500~1600℃)までの昇熱時間が長くなってしまふからである。

40 【0012】また、通常のステンレス粗溶鋼脱炭は大気圧下で処理されるため炭素の還元力が弱く酸化クロムの還元には問題がある。したがって、炭素により還元しなかったクロム酸化物をSi含有合金で還元する必要があり、還元用Si合金の削減という当初の目的を十分に達しない可能性がある。

【0013】ここに、本発明の目的は、(1) 溶融還元炉と脱炭炉の2炉を持つ必要もなく、(2) 大気圧下でのC還元のみによるクロム還元率が低いという問題を解消することができるステンレス鋼の製造方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明者らは、かかる技術課題を達成すべく、種々検討を重ね次のような知見を得た。

①酸化クロム含有スラグのリサイクル再利用に際して、バルクとしての添加は、溶湯の過度の温度低下をもたらしてしまい、温度上昇に時間を要する。

【0015】②粉体として添加することにより、バルクとして添加する場合と比較して反応速度が著しく改善される。

③粉体とすることにより真空脱ガス処理炉においても添加が可能となる。

④還元用のFe-Siの配合量を大幅に減少させることが可能となる。

【0016】よって、本発明の要旨とするところは、粗脱炭工程、仕上げ脱炭工程、および還元工程を経て製造されるステンレス鋼の製造方法において、ステンレス鋼の粗溶鋼を粗脱炭するとき、粗脱炭末期または仕上げ脱炭末期に生じた酸化クロム含有スラグを、少なくとも一部粉体の形態で粗脱炭または仕上げ脱炭工程における溶湯に添加し、溶湯中の炭素または添加された炭素材中の炭素により酸化クロム含有スラグ中の酸化クロムを還元して溶湯中に回収することを特徴とするステンレス鋼の製造方法である。

【0017】本発明の好適態様によれば、粉体の形態の前記酸化クロム含有スラグは、上吹法またはインジェクション法により添加すればよい。また、別の好適態様によれば、粉体の形態の前記酸化クロム含有スラグは、仕上げ脱炭工程における真空脱ガス精錬炉中の溶湯に、上吹法またはインジェクション法により添加すればよい。

【0018】

【作用】次に、本発明の作用についてさらに具体的に説明する。ステンレス鋼の粗溶鋼を脱炭するとき生じた酸化クロムを含有するスラグを、次チャージ以降の脱炭時にリサイクル再使用することは、溶湯中の炭素、またはコークス等の炭素材により酸化クロムを還元し、金属Siの添加を省略または使用量の節減のため必要である。

【0019】その場合、脱炭末期スラグ中の Cr_2O_3 をメタル中のCで還元するには、スラグが滓化する還元温度(1500~1600℃)にまで吹錬開始後早急に昇熱する必要がある。しかし、前述したように注鉄時の溶鉄温度は高々1300℃程度であり、吹錬開始前あるいは吹錬開始直後に酸化クロム含有スラグを添加すると、スラグ添加による抜熱により還元温度(1500~1600℃)までの昇熱時間

が長くなってしまう。

【0020】この昇温時には還元はあまり進行しないため、酸化クロム含有スラグが炉内に大量にある必要はない。また、還元温度まで昇温した後に、大量の酸化クロム含有スラグを添加すると、スラグが冷却剤の役目を果たすために急激に温度が低下してしまい、還元温度を保持できない。

【0021】ところが、転炉あるいはAOD炉等でステンレス溶鋼を粗脱炭した後の溶鋼温度は通常1500℃以上あるので、粗脱炭後の真空脱ガス炉で酸化クロム含有スラグを添加すれば直ちに溶鋼中の炭素によってスラグ中の酸化クロムを還元することが可能となるのである。また、真空脱ガス炉では真空中で脱炭するために大気圧下よりも溶鋼中炭素の還元力が強く、スラグ中に含有されるクロム酸化物の還元により有利となる。

【0022】したがって、還元温度までの昇温速度を高め、さらに還元温度到達後もその温度を保持するためには、酸化クロム含有スラグを連続または分割して添加する必要がある。好ましくは少なくとも一部粉体の形態で溶湯に添加する。

【0023】ここで、脱炭炉への添加方法としては以下の3つの方法を採用することができる。

(1) 酸化クロム含有スラグを脱炭炉上部に設置したスラグ供給装置から連続的にあるいは分割して溶湯に供給する。この方法は、設備的に最も簡単である。

【0024】(2) 酸化クロム含有スラグを回収・粉砕し、粉砕によって得たスラグ粉体を上吹きランスから、酸素ガスあるいは不活性ガスをキャリアとして用いて溶湯に供給する。

【0025】この方法では、上吹きランスからの吹き込みにより、スラグ粉体が溶鋼中に侵入するため、脱炭炉上部から添加する方法よりも効率が高い。またキャリアガスとして酸素ガスあるいは不活性ガスの混合ガスを用いれば、酸素ガスと溶湯中の炭素とが反応して一酸化炭素を生成する高温の反応火点領域が生じ、そこにスラグ粉体を供給することによりスラグの滓化・溶融化を促進し、したがって還元速度が向上する。

【0026】(3) 酸化クロム含有スラグを回収・粉砕し、粉砕によって得たスラグ粉体を脱炭炉の側壁・底面に設置した羽口から、酸素ガスあるいは不活性ガスをキャリアガスとして溶湯に上吹きあるいはインジェクションする。

【0027】この方法は上記(2)とほぼ同様の効果をあげることができる。また、酸素ガスをキャリアガスとしてインジェクションする場合には、羽口近傍ではこのスラグ粉体が冷却効果をもたらすため、羽口寿命の向上も同時に可能となる。すなわち、通常の酸素インジェクション羽口では吹き込み酸素が溶湯中の炭素あるいは鉄あるいはクロムと発熱反応を引き起こすのに対し、この方法では粉体自身が冷却剤として働き、さらにクロム酸化

5

物還元が吸熱反応であることから、羽口冷却効果が2重に大きくなるためである。また、そのように回収された酸化クロム含有スラグを添加するのは上述のいずれの脱炭期間中でもよく、いわゆる脱炭開始時あるいは真空脱ガス処理中の仕上げ脱炭時である。

【0028】ここに、本発明において、酸化クロム含有スラグを回収する時点は、スラグ中に酸化Crを含有する時期である限り特に制限ないが、一般には脱炭末期、つまり仕上げ脱炭末期であり、真空脱炭処理を行う場合には、例えば転炉での粗脱炭末期である。次に、本発明の作用効果を、比較例を参照しながら実施例に基づいてさらに具体的に説明する。

【0029】(比較例)本例にあつては、脱りん鉄65トンを上底吹き転炉に装入し、粗脱炭、仕上げ脱炭を行い、さらに還元を行ってから、取鍋に出鋼し、次いで連続製造によってステンレス鋼を製造した。

【0030】このとき、別途、ステンレス鋼の粗脱炭期終了時に回収したスラグ(組成: T.Cr=20%、T.Fe=3%、CaO/SiO₂=1.4、MgO=5%、Al₂O₃<10%)を用意し、この酸化クロム含有スラグ6000kg、コークス4000kg、生石灰574kgを上記製造工程の粗脱炭工程の開始時に炉内に一括添加後、底吹きArガスを17Nm³/min、上吹きランスからの酸素を146Nm³/minで吹き込みつつ、41分間の吹錬を行い、粗脱炭および仕上げ脱炭を行った。その後、Fe-Si(組成: Si=75%、残部Fe)を243kg添加し、還元処理を行った。

【0031】粗脱炭溶湯のFe-Si添加後の温度は1632℃、スラグ塩基度は1.5、[%Cr]=1.65%であった。また脱炭終了時のメタル中[%C]は1%であった。その後スラグを排出し、フェロクロム(組成: Cr=60%、Si=2.7%、C=6%、残部Fe)を21トン、生石灰1.8トン添加して、仕上げ脱炭処理を行った。この仕上げ脱炭処理後の温度は1700℃、スラグ塩基度は1.5、[%Cr]=13%であった。

【0032】(実施例1)本例にあつても比較例と同様にして脱りん鉄65トンを上底吹き転炉に装入し、粗脱炭、仕上げ脱炭を行い、還元を行ってから、取鍋に出鋼し、次いで連続製造によってステンレス鋼を製造した。

【0033】本例にあつては、別途に、ステンレス鋼の粗脱炭期終了時に回収したスラグ(組成: T.Cr=20%、T.Fe=3%、CaO/SiO₂=1.4、MgO=5%、Al₂O₃<10%)を用意し、この酸化クロム含有スラグ3000kg、コークス4000kg、生石灰570kgを炉内に添加後、底吹き羽口から吹き込むArガス(流量17Nm³/min)で攪拌した。一方、上吹きランスからも酸素(流量146Nm³/min)を吹き付けて溶湯を攪拌しつつ、この上吹きランスからの酸素をキャリアガスとして、上記酸化クロム含有スラグを粉碎した脱炭終了時スラグを供給しながら(66.7kg/min)、45分間の吹錬を行った。その後、Fe-Siを200kg添加した。

6

【0034】粗脱炭した溶鋼へのFe-Si添加後の温度は1635℃、スラグ塩基度は1.5、[%Cr]=1.67%であった。また脱炭終了時のメタル中[%C]は1%であった。その後スラグを排出し、フェロクロムを21トン、生石灰を1.8トン添加して、仕上げ脱炭処理を行った。この仕上げ脱炭処理後の温度は1705℃、スラグ塩基度は1.5、[%Cr]=13%であった。表1に精錬諸元を示す。

【0035】

【表1】

	Fe-Si添加量	還元後[%Si]
比較例	243kg	0.2%
実施例	200kg	0.2%

【0036】(実施例2)本例では、転炉でステンレス鋼の粗脱炭を終了した粗溶鋼80トンを取鍋に出鋼し、真空脱ガス炉(この実施例ではVOD炉を使用した)によって真空中で仕上げ脱炭処理を行ない、ステンレス鋼を製造した。

【0037】このとき、別途用意したステンレス鋼粗脱炭終了時に回収したスラグ(組成: T.Cr=20%、T.Fe=3%、CaO/SiO₂=1.4、MgO=5%、Al₂O₃<10%)6000kgを上記真空脱ガス炉に添加後、真空中で脱炭処理した。

【0038】VOD炉到着時は溶鋼温度1620℃、溶鋼中クロム濃度11.6%であったが、VOD炉での真空脱炭処理中(酸素流量20Nm³/min、送酸時間30分)のクロム酸化物の還元により、真空脱炭後は12.7%まで上昇した。

【0039】その後、スラグ中にFe-Siを添加しスラグ中のクロム酸化物をほぼ全部還元したところ、クロム濃度は13.1%まで増加し、その後通常処理を行って連続製造した。この際、VOD炉でのFe-Si添加量は従来法と同じだが、転炉では未脱酸出鋼となるため転炉でのFe-Si添加量をゼロに減らすことができた。

【0040】(実施例3)本例でも実施例2と同様に、転炉でステンレス鋼の粗脱炭を終了した粗溶鋼80トンを取鍋に出鋼し、真空下で仕上げ脱炭処理した。VOD炉到着時は溶鋼温度1620℃、溶鋼中クロム濃度11.6%であったが、VOD炉での真空脱炭中(酸素流量20Nm³/min、送酸時間30分)に転炉でのステンレス鋼粗脱炭終了時に回収したスラグ(組成: T.Cr=20%、T.Fe=3%、CaO/SiO₂=1.4、MgO=5%、Al₂O₃<10%)6000kgを粉碎したものを酸素ランスとは別の上吹きランスからアルゴンガスをキャリアガスとして上吹きした。

【0041】真空脱ガス処理中のクロム酸化物の還元により、真空脱炭後は12.9%まで上昇した。その後、溶鋼中にFe-Siを添加しスラグ中のクロム酸化物をほぼ全部還元したところ、クロム濃度は13.1%まで増加し、その後通常処理を行って連続製造した。この際、VOD炉でのFe-Si添加量は従来法と同じだが、転炉では未脱酸出鋼

10

20

30

40

50

7

となるため転炉でのFe-Si添加量をゼロに減らすことができた。

【0042】(実施例4)本例にあっても比較例と同様にして脱りん銑65トンを上底吹き転炉に装入し、粗脱炭、仕上げ脱炭を行い、還元を行ってから、取鍋に出鋼し、次いで連続 casting によってステンレス鋼を製造した。

【0043】本例にあっては、別途に、ステンレス鋼の粗脱炭期終了時に回収したスラグ(粗成:T.Cr=20%、T.Fe=3%、CaO/SiO₂=1.4、MgO=5%、Al₂O₃<10%)を用意し、底吹き羽口から吹き込むArガス(流量17Nm³/min)で溶湯を攪拌しつつ、この上吹きランスからも酸素(流量146Nm³/min)を吹き付けて45分間の吹錬を行った。その後、Fe-Siを200 kg添加した。

【0044】この吹錬中、上記の酸化クロム含有スラグ6000kg、コークス4000kg、生石灰570 kgを吹錬前、吹錬

8

開始10分後、吹錬開始20分後、吹錬開始30分後の4回に等分に分けて炉内に添加した。

【0045】粗脱炭した溶鋼へのFe-Si添加後の温度は1630℃、スラグ塩基度は1.5、[%Cr]=1.65%であった。また脱炭終了時のメタル中[%C]は1%であった。その後スラグを排出し、フェロクロムを21トン、生石灰を1.8 トン添加して、仕上げ脱炭処理を行った。この仕上げ脱炭処理後の温度は1700℃、スラグ塩基度は1.5、[%Cr]=13%であった。

10 【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明法によれば、酸化クロム含有スラグを粉砕して添加するため、脱炭中に酸化クロムを還元する際、還元速度を高い値に維持することが可能となり、還元時間の短縮および耐火物溶損の抑制が可能となる。